PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2004-149805

(43) Date of publication of application: 27.05.2004

(51)Int.Cl.

CO9D 11/00

B41J 2/01 B41M 5/00

(21)Application number: 2003-372086

(71)Applicant : EASTMAN KODAK CO

(22)Date of filing:

31.10.2003

(72)Inventor: YAU HWEI-LING

KRZEMIEN WENDY S

FLOOD ELMER C

(30)Priority

Priority number: 2002 284957

Priority date: 31.10.2002 Priority country: US

(54) INKJET INK COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an ink composition improved in physical durability and smudging resistance without detriment to reliable ejectability from a print head. SOLUTION: This inkjet ink composition is the one comprising 40.0 to 99.0 mass% water, 0.1 to 20.0 mass% pigment, 0 to 70.0 mass% water-miscible co-solvent, and 0.1 to 20.0 mass% water-reducible addition polymer, (all mass%s are based on the total mass of the ink composition), wherein the weight-average molecular weight of the polymer is 2,000 to 100,000; the acid number is 50 to 400; and the acid groups on the polymer are neutralized with an alkali metal hydroxide.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2004-149805 (P2004-149805A)

(43) 公開日 平成16年5月27日(2004.5.27)

(51) Int.C1. ⁷	F i	テーマコード(参考)
CO9D 11/00	CO9D 11/00	20056
B 4 1 J 2/01	B 4 1 M 5/00 E	2H086
B41M 5/00	B 4 1 J 3/04 1 O 1 Y	41039

審査請求 未請求 請求項の数 1 〇L (全 17 頁)

			11.114. Milatoria 21. 21. 21.
(21) 出願番号 (22) 出願日	特願2003-372086 (P2003-372086) 平成15年10月31日 (2003.10.31)	(71) 出願人	イーストマン コダック カンパニー
(31) 優先権主張番号	•		アメリカ合衆国,ニューヨーク14650
(32) 優先日	平成14年10月31日 (2002.10.31)		, ロチェスター, ステイト ストリート3
(33) 優先権主張国	米国 (US)		4 3
		(74) 代理人	100099759
			弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100102990
			弁理士 小林 良博
		(74) 代理人	100082898
			弁理士 西山 雅也
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェットインク組成物

(57)【要約】

【課題】 プリントヘッドからの信頼性のある噴出性を維持しながら、物理的な耐久性を改善し、耐スマッジ性を改善するインク組成物を提供する。

【解決手段】 40.0~99.0質量%の水、

- 0.1~20.0質量%の顔料、
- 0~70.0質量%の水混和性補助溶剤、および
- 0. $1 \sim 2$ 0. 0質量%の減水性付加ポリマーを含んでなるインクジェットインク組成物 (比率は全て当該インク組成物の総質量基準である)であって、

前記ポリマーの質量平均分子量が 2,000~100,000であり、酸価が 50~400であり、そしてポリマー上の酸基がアルカリ性金属水酸化物によって中和されている 10インクジェットインク組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

40.0~99.0質量%の水、

- 0.1~20.0質量%の顔料、
- 0~70.0質量%の水混和性補助溶剤、および
- 0. 1~20.0質量%の減水性付加ポリマーを含んでなるインクジェットインク組成物 (比率は全て当該インク組成物の総質量基準である)であって、

前記ポリマーの質量平均分子量が2,000~100,000であり、酸価が50~400であり、そしてポリマー上の酸基がアルカリ性金属水酸化物によって中和されているインクジェットインク組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

[0001]

本発明は、好ましい組成からなる減水可能(water-reducible)な(以下、「減水性」ともいう)付加ポリマーを用いる、インクジェット印刷用顔料系インクに関する。

【背景技術】

[0002]

インクジェット印刷はデジタル信号に応答して基体(紙、透明フィルム、織物等)の上にインク小滴が付着することによって画像を生成する非インパクト方法である。インクジェットプリンターは、工業用ラベリングから事務文書の少量印刷およびピクトリアル画像形成の範囲のマーケットにわたる広範囲の用途を有している。

[0003]

インクジェット記録方法では、使用するインクが種々の性能要件に合致することが必要である。そのような性能要件は、一般的に、他の液体インク用途、例えば、筆記具(万年筆、フェルトペン等)の場合よりも厳しい。インクジェット印刷法に用いられるインクの場合、特に、次の条件が一般的に求められる。

[0004]

- (1) インクは、印刷装置の吐出条件(例えば、ピエゾ素子振動子の駆動電圧および駆動周波数、プリントヘッドオリフィスの形状および材料、オリフィスの直径等)に適合する粘性、表面張力、および電気伝導度等の物性を有するのがよい。
- (2) インクは、使用の際にプリントヘッドオリフィスの目詰まりを起こさないで、長期間保存できることがよい。
- (3) インクは、生成したインクドットの外形がなめらかであって、ドットインクの吸い取りが最小限であるように、記録媒体(例えば、紙、フィルム)上に急速に定着されるのがよい。

[0005]

- (4) 印刷された画像が、クリアな色調、高濃度、高光沢および高色域等を有する高画質となるのがよい。
- (5) 印刷された画像が、優れた水堅牢性(耐水性)および光堅牢性(耐光性)を示すのがよい。
- (6) 印刷された(インク)画像が、画像受容要素の表面に対し良好な付着性を有するのがよく、また耐久性ならびに物理的および機械的スクラッチまたは損傷に対して高耐性となるのがよい。

[0006]

- (7) インクは、周囲材料、例えば、インク貯蔵容器、プリントヘッド部品、オリフィス等を攻撃、腐食または侵食しないのがよい。
- (8) インクは、不快な臭いを有しないのがよく、また毒性または引火性を有しないのがよい。
 - (9) インクは、低発泡で、高pH安定特性を示すのがよい。

[0007]

50

40

10

20

10

20

30

40

50

種々のインクジェットプリンターに用いられるインクは、一般的に、色素系もしくは顔料系に分類される。色素は、キャリヤ媒体によって分子分散または溶媒和させられる着色剤である。キャリヤ媒体は、室温において液体または固体であってよい。通常用いられるキャリヤ媒体は水または水と有機補助溶剤との混合物である。個々の色素分子はキャリヤ媒体の分子によって取り囲まれている。色素系インクでは、顕微鏡下で粒子は観察されない。色素系インクジェットインクの技術分野では最近多くの進歩が見られるが、そのようなインクはなおも、例えば、普通紙において低光学濃度であり、耐光性が劣るといったような欠点を有している。キャリア媒体として水を用いる場合、一般的に、そのようなインクは水堅牢性も劣るという欠点も有する。

[0008]

顔料系インクは、これらの制限に取り組む手段として人気を得ている。顔料系インクでは、色材は別々の粒子として存在する。これらの顔料粒子は、通常、顔料粒子を凝集させず、キャリアから沈降させないように作用する分散剤もしくは安定化剤として知られている添加物で処理される。

[0009]

顔料系インクは、色素系インクとは異なる種類の欠陥を欠点としてもっている。 1 つの欠陥は、顔料系インクが、特定のコート紙およびコートフィルム、例えば、オーバーヘッドプロジェクションに用いられる透明フィルム、ならびに高品質グラフィックおよびピクトリアル出力に用いられる光沢紙および白色フィルムに対して、違った相互作用を行うことである。特に、顔料系インクが画像形成された領域を生成し、それがもっぱらコート紙およびコートフィルム上であると、乾燥が悪く、湿潤接着特性が悪く、かつ汚れやすくなる画像を生じることが分かった。近年、インクジェット受容体は、高速乾燥能力を付与するために高光沢および高多孔率の両方を有するように発展してきた。しかし、高光沢受容体では、スクラッチマークスマッジがより多く認識できる。容認できる耐久性およびスマッジ耐性を有する、インクジェット多孔質光沢受容要素上の印刷に用いることができる顔料系インク組成物を提供するためには、顔料系インクの添加物としてポリマーを用いることが多い。

[0010]

米国特許出願第09/887、183号明細書(2001年6月21日出願)は、耐久性およびオゾン安定性改善のために顔料系インクで使用される、水性ポリウレタン分散体を含めた水分散性ポリマーのクラスを開示する。しかし、全てのポリマーがインクジェットプリントヘッドから容易に噴出されるとは限らず、また確実性があるとも限らない。

[0011]

印刷耐久性を高めるための顔料分散物添加物として、付加タイプのポリマーが顔料系インクでは一般的に用いられている。このポリマーは、通常、インクジェット受容体に印刷されるまで、イオン的にも、物理的にもインク中の顔料分散物とは結合されない。米国特許第4,597,794号明細書には、顔料系インクジェットインクにおけるポリマーの使用が教示されており、このポリマーは親水性部分としてエチレン系不飽和カルボン酸置換基と、疎水性部分として芳香族環置換基とを有し、親水性置換基がポリマーの2~40質量%を構成し、このポリマーの分子量は1,000~100,000であるのが好ましいと教示されている。

[0012]

米国特許第5,106,417号の特許請求の範囲には、画質と耐水性とを高めるために、顔料系インクに、カルボン酸基含有ポリアクリル樹脂を使用することが記載されている。好ましいアクリル樹脂は、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチルおよびアクリル酸またはメタクリル酸からなり、酸価50~300を有し、質量平均分子量(Mw)30,000~70,000を有する。米国特許第5,172,133号明細書には、保存安定性および耐目詰まり性を高めるためにインクジェットインクにアクリル酸ーエチルアクリレートースチレンコポリマーを用いることが教示されている。米国特許第5,883,157号明細書には、普通紙上での画質および乾燥時間の向上、ならびにプリントヘッド目

詰まり耐性を向上させるためにインクジェットインクにスチレンー無水マレイン酸コポリマーを用いることが教示されている。このスチレンー無水マレイン酸コポリマーの平均分子量は1000~10、000である。

[0013]

米国特許第5,913,971号の特許請求の範囲には、良好な保存安定性を維持しながら印刷耐久性を高めるために、顔料系インクジェットインクに、平均分子量2,000~8,000と酸価90~130とを有する、アクリル酸、スチレンおよび α —メチルスチレンから得られる三元ポリマーを使用することが記載されている。国際公開95/16002号にも、インクジェットプリントヘッドからの噴出性および高印刷濃度を高めるために、ブラックインクにスチレンーアクリル酸コポリマーアンモニウム塩を用いることが教示されている。

[0014]

【特許文献1】米国特許第4,597,794号明細書

【特許文献2】米国特許第5,106,417号明細書

【特許文献3】米国特許第5,172,133号明細書

【特許文献4】米国特許第5、883、157号明細書

【特許文献 5 】米国特許第 5 、 9 1 3 、 9 7 1 号明細書

【特許文献6】米国特許第6,475,602号明細書

【特許文献7】米国特許第6,492,006号明細書

【特許文献8】米国特許第6,468,338号明細書

【特許文献9】国際公開95/16002号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0015]

インクジェットプリントヘッドからの十分且つ均一な噴出性を得るために、ポリマーの酸価を高め、そしてポリマーの分子量を小さくすると、印刷耐久性が譲歩される(特に、印刷された画像が水性流体で塗れている場合)という、一般的な現象を発明者は認めた。この欠陥は、ポリマーの水溶解度が高くなるということに起因する。しかし、分子量を大きくし、酸価を小さくしたポリマーを用いると、噴出性の信頼性が欠けることによる画像欠陥が認められ、そのページ全体にわたって印刷方向で濃度低下が生じる。

[0016]

付加重合から作られる材料が安価であるので、全ての時点において、質の高い画像を生成するために、プリントヘッドからの信頼性のある噴出性を維持しながら、インクジェット受容要素に印刷された画像が、スクラッチ等の物理的な耐久性を改善し、耐スマッジ性を改善するように、インクジェットインクに用いられる最適なポリマー組成物を見出すことが望ましい。

【課題を解決するための手段】

[0017]

上述の目的は、 $40.0\sim99.0$ 質量%の水、 $0.1\sim20.0$ 質量%(通常は、 $0.1\sim20.0$ 質量%であり、好ましくは $0.2\sim15.0$ 質量%)の顔料、 $0\sim70.0$ 質量%(通常は、 $1.0\sim50$ 質量%、好ましくは $5.0\sim40.0$ 質量%)の1種または複数種の水混和性補助溶剤、および $0.1\sim20.0$ 質量%(好ましくは $0.2\sim15.0$ 質量%)の減水性付加ポリマーを含んでなるインクジェットインク組成物であステン、前記付加ポリマーが、アリル化合物、アリルエステル、ビニルエーテル、ビニルル、ビニル複素環式化合物、スチレンまたはスチレン誘導体、オレフィンおよびハロゲン化オレフィン、イタコン酸およびエステル、クロトン酸およびエステル、不飽和ニトザル、アクリル酸またはメタクリル酸およびエステル、ビニルアルコール、アクリルアミド、ビニルケトン、または多官能性モノマーのモノマー類を含むとができ、そして前記ポリマーの質量平均分子量が $2.00\sim100$, 000000 であり、酸価が $50\sim400$ 0、好ましくは $100\sim300$ 0

20

30

40

20

40

50

であり、そしてポリマー上の酸基がアルカリ性金属水酸化物 (例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムまたは水酸化リチウム等)によって中和されているインクジェットインク組成物に関する本発明に従って達成される。

【発明を実施するための最良の形態】

[0018]

本発明おいて利用されるインク受容要素用支持体は、普通紙または樹脂コート紙、ポリオレフィン型樹脂、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル型樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスルホン樹脂、メタクリル系樹脂、セロハン、アセテートプラスチック、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、塩化ビニル樹脂、ポリエチレンナフタレート、二酢酸ポリエステルを含む種々のプラスチック、および種々のガラス材料等となることができ、あるいはポリオレフィン類またはポリエステル類から形成されるような開いた細孔を含むことができる。本発明において用いられる支持体の厚みは、例えば、約12~約500μm、好ましくは約75~約300μmであることができる。

[0019]

本発明の好ましい態様では、連続して一様に広がる多孔質インク受容層は有機または無機粒子を含有する。用いることができる有機粒子の例は、例えば、Kapusniak等の米国特許出願第09/609,969号(2000年6月30日出願)明細書に記載されているようなコア/シェル粒子およびKapusniak等の米国特許出願第09/608,466号(2000年6月30日出願)明細書に記載されているようなホモジニアス粒子である。これらの開示はここで引用することにより本明細書の内容とする。用いることができる有機粒子の例には、アクリル樹脂、スチレン樹脂、セルロース誘導体、ポリビニル樹脂、エチレンーアリルコポリマーおよびポリエステル等の重縮合ポリマーが含まれる。本発明に用いることができる無機粒子の例には、シリカ、アルミナ、二酸化チタン、クレイ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、または酸化亜鉛が含まれる。

[0020]

本発明の好ましい態様では、多孔性インク受容層は、約20%~約100%の粒子および約0%~約80%のポリマーバインダー、好ましくは約80%~約95%の粒子および約20%~約5%のポリマーバインダーを含んでなる。このポリマーバインダーは、親水性ポリマー、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ゼラチン、セルロースエーテル、ポリオキサゾリン、ポリビニルアセトアミド、部分的に加水分解されたポリアルキレンオキシド、硫酸化またはリン酸化ポリエステルおよびポリスチレン、カゼイン、アルブミン、キチン、キトサン、デキストラン、ペクチン、コラーゲン誘導、コロジオン、寒天、クズウコン、グアー、カラギナン、トラガカント、キサンタン、ラムサン(rhamsan)等となることができる。好ましくは、この親水性ポリマーは、ポリビニルアルコール、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロス、ポリアルキレンオキシド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアセテートもしくはそれらのコポリマーまたはゼラチンである。

[0021]

インクジェット記録要素に機械的な耐久性を付与するために、上述のバインダーに作用する架橋剤を少量添加してもよい。そのような添加物は、層の結合力を高める。カルボジイミド、多官能性アジリジン、アルデヒド、イソシアネート、エポキシド、多価金属カチオン、ビニルスルホン、ピリジニウム、ピリジリウムジカチオンエーテル、メトキシアルキルメラミン、トリアジン、ジオキサン誘導体、クロムアルム、硫酸ジルコニウムなどの架橋剤を使用することができる。好ましくは、架橋剤は、アルデヒド、アセタールまたはケタール、例えば、2,3ージヒドロキシー1,4ージオキサンである。

[0022]

ここで用いる場合、多孔質インクジェット受容層は、通常、バインダーと一緒に結合した無機または有機粒子から構成されるものである。このタイプの塗膜中の粒子量は臨界粒子容積濃度から遥かに超えていることが多く、塗膜中に高空隙率を生じる。インクジェッ

ト印刷時に、インク小滴は毛管作用によってこの塗膜中に急速に吸収され、プリンターから出た直後に画像は指触乾燥状態になる。従って、多孔性塗膜はインクの高速乾燥を可能にし、スメア耐性を有する画像を生成する。

[0023]

多孔質インク受容層は開放細孔ポリオレフィン、開放細孔ポリエステルまたは開放細孔膜を含むこともできる。開放細孔膜を、公知の転相技法によって形成することができる。開放細孔膜を有する多孔質インク受容層の例は、Landry-Coltrain等の米国特許出願第09/626,752号および同第09/626,883号明細書(両方とも、2000年7月27日出願)に記載されている。

[0024]

本発明に使用することができる顔料には、単独または組み合わせた有機および無機顔料が含まれ、例えば、米国特許第5,026,427号;同第5,086,698号;同第5,141,556号;同第5,160,370号;および同第5,169,436号明細書に記載されているような顔料が含まれる。顔料の正確な選定は、特定の用途および色再現および画像安定性等の性能要件に従う。本発明の使用に好適な顔料には、例えば、アゾ顔料、モノアゾ顔料、ジアゾ顔料、アゾ顔料レーキ、 β -ナフトール顔料、ナフトールAS顔料、ベンズイミダゾロン顔料、ジアゾ縮合顔料、金属錯体顔料、イソインドリノンおよびイソインドリン顔料、多環式顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、ペリレンおよびペリノン顔料、チオインジゴ顔料、アントラピリミドン顔料、フラバントロン顔料、アンテアンテロン(anthanthrone)顔料、ジオキサジン顔料、トリアリールカルボニウム顔料、キノフタロン顔料、ジケトピローロピロール顔料、二酸化チタン、酸化鉄、およびカーボンブラックが含まれる。

[0025]

使用できる顔料の典型的な例には、カラーインデックス(C.I.)ピグメントイエロー1、2 3, 5, 6, 10, 12, 13, 14, 16, 17, 62, 65, 73, 74, 75, 81, 83, 87, 90, 93, 94, 9 5、97、98、99、100、101、104、106、108、109、110、111、113、114、116、117、120、 121, 123, 124, 126, 127, 128, 129, 130, 133, 136, 138, 139, 147, 148, 150, 151, 152、153、154、155、165、166、167、168、169、170、171、172、173、174、175、176、 177、179、180、181、182、183、184、185、187、188、190、191、192、193、194; C.I. ピグメントオレンジ1、2、5、6、13、15、16、17、17:1、19、22、24、31、34、36、38、 40、43、44、46、48、49、51、59、60、61、62、64、65、66、67、68、69; C.I.ピグメン トレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、21、22、2 3、31、32、38、48:1、48:2、48:3、48:4、49:1、49:2、49:3、50:1、51、52:1、52:2、5 3:1, 57:1, 60:1, 63:1, 66, 67, 68, 81, 95, 112, 114, 119, 122, 136, 144, 146, 14 7、148、149、150、151、164、166、168、169、170、171、172、175、176、177、178、17 9、181、184、185、187、188、190、192、194、200、202、204、206、207、210、211、21 2、213、214、216、220、222、237、238、239、240、242、243、245、247、248、251、25 2、253、254、255、256、258、261、264;C.I.ピグメントバイオレット1、2、3、5:1、13 、19、23、25、27、29、31、32、37、39、42、44、50; C.I.ピグメントブルー1、2、9、1 0、14、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、15、16、18、19、24:1、25、56、60、61、62、6 3、64、66; C.I.ピグメントグリーン1、2、4、7、8、10、36、45; C.I.ピグメントブラッ ク1、7、20、31、32、およびC.I.ピグメントブラウン1、5、22、23、25、38、41、42が含 まれる。本発明の好ましい態様では、使用される顔料は、C.I.ピグメントブルー15:3、C. I.ピグメントレッド122、C.I.ピグメントイエロー155、C.I.ピグメントイエロー74、ビス (フタロシアニルアルミノ)テトラフェニルジシロキサンまたはC.I.ピグメントブラック 7である。

[0026]

本発明に用いられるインク組成物のための水性キャリア媒体は、水もしくは水と少なくとも一種の水混和性補助溶剤との混合物である。適合する混合物の選定は、具体的な用途、例えば、顔料系インクジェットインクの所望する表面張力および粘度、選定した顔料、

10

20

30

乾燥時間、ならびにインクが印刷される紙の種類に依存する。選定される水混和性補助溶 剤の代表例には、(1)アルコール類、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、 nープロピルアルコール、イソプロピルアルコール、nーブチルアルコール、sec-ブチル アルコール、t-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、フルフリルアルコール、およ びテトラヒドロフルフリルアルコール;(2)ケトン類もしくはケトアルコール類、例え ば、アセトン、メチルエチルケトンおよびジアセトンアルコール;(3)エーテル類、例 えば、テトラヒドロフランおよびジオキサン;(4)エステル類、例えば、酢酸エチル、 乳酸エチル、エチレンカーボネート、およびプロピレンカーボネート;(5)多価アルコ ール類、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール 、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセ ロール、2-メチル-2、4-ペンタンジオール、1、2、6-ヘキサントリオール、お よびチオグリコール;(6)アルキレングリコール類から誘導される低級アルキルモノー もしくはジーエーテル類、例えば、エチレングリコールモノーメチル(もしくは、-エチ ル) エーテル、ジエチレングリコールモノーメチル(もしくは、-エチル) エーテル、ジ エチレングリコールモノーブチル(もしくは、一エチル)エーテル、プロピレングリコー ルモノーメチル(もしくは、-エチル)エーテル、ポリエチレングリコールブチルエーテ ル、トリエチレングリコールモノーメチル(もしくは、-エチル)エーテルおよびジエチ レングリコールジーメチル(もしくは、一エチル)エーテル;(7)窒素含有環状化合物 、例えば、ピロリドン、Nーメチルー2ーピロリドン、および1.3ージメチルー2ーイ ミダゾリジノン;ならびに(8)イオウ含有化合物、例えば、ジメチルスルホキシドおよ びテトラメチレンスルホンが含まれる。

[0027]

水混和性補助溶剤の量は、インクの全質量を基準として、0~70質量%、通常は、1 .0~50.0質量%、好ましくは、約5~40質量%である。

[0028]

一般的に、顔料系インクジェットインクを濃厚粉砕物の形態にするのが好ましく、インクジェット印刷システムで用いる場合、それを適当な濃度に実質的に希釈する。この技法は、り、装置から大量の顔料性インクの調製が可能となる。粉砕物が溶剤中で作成される場合、それを水と必要に応じて他の溶剤で適当な濃度に希釈する。粉砕物が水中で作成される場合は、それを、追加の水もしくは水混和性溶剤で希釈して、所望する濃度に可印を、「希釈」とは、インクを、特定用途の所望する粘度、色、色相、飽和濃度、および印印を、「一般では、大田特許第5,679,138号、同第5,670,139号および同第6,152,999号に開示されており、引用することによりそれらの内容を本明細書の内容とする。本発明の好ましい態様では、分散をインクジェットインク組成物に加えてもよく、これを用いて粉砕処理中に顔料をサブミクロンサイズまで小さく破砕し、コロイド状分散物を安定に保持し、長期間凝集を無くすことができる。

[0029]

有機顔料の場合では、インクは、多くのサーマルインクジェット印刷用途の場合、総インク組成物の約0.1~20.0質量%、好ましくは0.2~15。0質量%の顔料を含むことができる。無機顔料を選定する場合、無機顔料は、一般的に有機顔料よりも比重が大きいので、有機顔料を用いるインクに比べてより高い質量%の顔料を含有する傾向にあり、その場合には、約75%にもなることができる。

[0030]

本発明に用いられるポリマーは、一般的に、「減水性樹脂」として知られており、これは、幾種類かのモノマー内に親水性基を有するポリマーである。ポリマーは塩基で中和されるまでは水溶性ではない。酸価は通常、ポリマー中の酸基の量を示すために用いられる用語であって、樹脂固形物 1 g を中和するのに要する K O H のミリグラム数として規定される。

[0031]

50

本発明の付加ポリマー用のモノマーを、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、アクリレート、ラウリルメタクリレート、2ーエチルヘキシルメタクリレート、ノニルアクリレート、ベンジルメタクリレート、2ーヒドロキシプロピルメタクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニリデンクロリド、ビニルクロリド、スチレン、 α ーメチルスチレン、t ーブチルスチレン、ビニルトルエン、ブタジエン、イソプレン、N, Nージメチルアクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、クロロメタクリル酸、マレイン酸およびそれらの誘導体から選択することができる。

[0032]

好適なモノマーの例には、アリルエステル類(例えば、酢酸アリル、カプロン酸アリル等)のようなアリル化合物;ビニルエーテル類(例えば、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、カロロエチルビニルエーテル、1ーメチルー2,2ージメチルプロピルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、デトラヒドロフルフリルビニルエーテル、等);

[0033]

ビニルエステル類(例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ジメチルプロピオン酸ビニル、ビニルエチルブチレート、ビニルクロロアセテート、ビニルジクロロアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセトアセテート、等);ビニル複素環化合物(例えば、Nービニルオキサゾリドン、Nービニルイミダゾール、Nービニルピロリドン、Nービニルカルバゾール、ビニルチオフェン、Nービニルエチルアセトアミド、等);

[0034]

スチレン類(例えば、スチレン、ジビニルベンゼン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、スチレンスルホン酸ナトリウム、スチレンスルホン酸カリウム、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、ベンジルスチレン、クロロメチルスチレン、トリフルオロメチルスチレン、アセトキシメチルスチレン、アセトキシスチレン、ビニルフェノール、(tーブトキシカルボニルオキシ)スチレン、メトキシスチレン、4ーメトキシー3ーメチルスチレン、ジメトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、トリクロロスチレン、ブロモスチレン、ヨードスチレン、フルオロスチレン、メチルビニルベンゾエートエステル、ビニル安息香酸、等)・

[0035]

クロトン酸類(例えば、クロトン酸、クロトン酸アミド、クロトン酸エステル類(例えば、クロトン酸ブチル等)); ビニルケトン類(例えば、メチルビニルケトン等); オレフィン類(例えば、ジシクロペンタジエン、エチレン、プロピレン、1ーブテン、5,5ージメチル-1ーオクテン、等); イタコン酸類およびエステル(例えば、イタコン酸、イタコン酸メチル、等)、ソルビン酸、ケイ皮酸、ソルビン酸メチル、シトラコン酸、クロロアクリル酸、メサコン酸、マレイン酸、フマル酸、およびエタクリル酸等の他の酸類; ハロゲン化オレフィン類(例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデン、等);

[0036]

不飽和ニトリル類(例えば、アクリロニトリル等); アクリル酸類もしくはメタクリル酸類およびエステル(例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、2ーヒドロキシエチルメタクリレート、2ースルホエチルアクリル酸ナトリウム、塩酸2ーアミノエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、等);

[0037]

50

40

10

20

10

20

40

50

[0038]

本発明のポリマーを、当該技術分野で周知の乳化重合、溶液重合または塊状重合技法によって調製することができる。さらに、本発明の付加ポリマーは、2, 000 \sim 100, 000、好ましくは、4, 000 \sim 40, 000の質量平均分子量、50 \sim 400, 好ましくは、100 \sim 300の酸価を有し、そして酸基(好ましくは、75% \sim 100%)は、アルカリ性金属水酸化物、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムまたは水酸化リチウムで中和される。

[0039]

本発明に用いられる付加ポリマーは、インクジェットインク中に、一般的に、インクの 総質量基準で、約0.1~約20質量%、好ましくは約0.2~約15質量%存在する。

[0040]

噴射速度、液滴分離長、液滴サイズおよび流れ安定性は、インクの表面張力および粘度の影響を大きく受ける。インクジェット印刷システムに用いるのに適した顔料性インクジェットインクは、表面張力約 $0.02\,N/m(20\,dyn/cm)\sim$ 約 $0.06\,N/m(60\,dyn/cm)\sim$ 000年間であるのがよく、より好ましくは $0.03\,N/m(30\,dyn/cm)\sim$ 000年間である。水性インクでの表面張力の制御は、界面活性剤を少量添加して行う。使用できる界面活性剤の量は、簡単な試行錯誤実験で決定することができる。米国特許第5,324,349 号、同4,156,616 号、および同5,279 の他の多くの界面活性剤から、アニオン性およびカチオン性界面活性剤を選定することができる。市販されている界面活性剤には、Surfynols(商標)(Air Products);Zonyls(商標)(DuPont)およびFluorads(商標)(3M)が含まれる。

[0041]

インクジェットプリントへッドのオリフィス内でのインクの乾燥または硬皮化(crusting)を防止するために、本発明のプロセスに用いられる組成物に保湿剤を添加する。この目的のために、本発明に使用される組成物に有用な多価アルコール保湿剤は、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセロール、2-メチルー2,4-ペンタンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオールおよびチオグリコールが含まれる。この保湿剤を、約10~約50質量%の濃度で用いることができる。好ましい態様では、ジエチレングリコールまたはグリセロールとジエチレングリコールの混合物を、10~20質量%の濃度で用いる。

[0042]

本発明のインクは、広範囲の噴射条件、即ち、サーマルインクジェットプリント装置の 駆動電圧およびパルス幅、液滴オンデマンド装置もしくはコンティニュアス装置のピエゾ 素子の駆動周波数、ならびにノズルの形状およびサイズに適合する物性を有する。

[0043]

また、浸透剤(0~10質量%)を本発明のプロセスに用いられるインク組成物に添加

して、受容基体のインク浸透を助けることもできる(特に、基体が高度サイズ紙の場合)。本発明に用いられるインクに好ましい浸透剤は、最終濃度 1 ~ 6 質量 % の n ープロパノールである。

[0044]

また、殺生剤(0.01~1.0質量%)を本発明のプロセスに用いられるインク組成物に添加して、時が立つにつれてインクに発生する好ましくない微生物成長を防止することもできる。本発明に用いられるインクに好ましい殺生剤は、0.05~0.5質量%の濃度でのProxel(商標)GXL(Zeneca Colours製)である。随意選択的に、インクジェットインクに存在することができる追加の添加物には、増粘剤、電導度増加剤、コーゲーション防止剤、乾燥剤、脱泡剤が含まれる。

[0045]

本発明に用いられる水分散性ポリマーを用いて作られたインクジェットインクを用いて、インクジェットプリンタのプリントヘッドの複数のノズルまたはオリフィスからインク滴を噴射することによって、液体インク滴をコントロールされた様式でインク受容基体に適用するインクジェット印刷に用いる。

[0046]

市販されているインクジェットプリンタは、いくつかの異なる機構を用いてインク滴の付着をコントロールしている。そのような機構は一般的に二種類あり、コンティニュアスストリームとインク滴オンデマンドである。

[0047]

インク滴オンデマンドシステムでは、例えば、ディジタルデータ信号に従って制御される、圧電装置、音響装置、もしくはサーマルプロセスで生成される圧力によって、インク滴をオリフィスから直接インク受容層上のある位置に噴射する。必要がなければ、インク滴は生成されずプリントヘッドのオリフィスから噴射されない。インクジェット印刷法および関連するプリンタは周知であり、ここで詳細に説明する必要はないであろう。

【実施例】

[0048]

次の例により本発明の実用性を具体的に説明する。

例 1

マゼンタ顔料分散物を以下のように調製した:

マゼンタ顔料分散物1(MD-1)

平均直径 50μ m のポリマービーズ(粉砕媒体) 3 2 5 g キナクリドンマゼンタ(ピグメントレッド 122) 3 0 g

(Sun Chemical Co.)

オレオイルメチルタウリン(OMT) カリウム塩

9 g 2 1 0 . 8 g

脱イオン水

0.2g

Proxel GXL (商標)

(殺生剤、Zeneca製)

[0049]

上記成分をBYK-Gardner製の2リットルの二重壁容器中で、高エネルギー媒体ミル(Mor 4 ehouse-Cowles Hochmeyer製)を使って粉砕した。粉砕は室温で約8時間行った。粉砕物を4~8 μ mのKIMAX(商標)ブフナーロート(VWR Scientific Products製)に通してろ過し、粉砕媒体と分散物を分離した。

[0050]

付加ポリマー溶液の調製

P 1

Jonrez IJ-4655(スチレンーアクリル樹脂材料)を未中和の固体形状で、Westvaco社から入手した。Westvaco社によると、質量平均分子量は 5 , 6 0 0 であり、ガラス転移温度は 8 0 $\mathbb C$ であり、酸価は 2 3 0 であった。

[0051]

50

10

20

P 1 - K O H

40gのP-1、87.4gのKOH10%溶液、および32.6gの水を密閉したガラス容器内で混合した。この混合物を60℃で16時間撹拌して、P-1の25%透明溶液を得た。酸の95%はKOHによって中和されていた。

[0052]

P1 - NaOH

40gのP-1、62.4gのNaOHI0%溶液、および57.6gの水を密閉したガラス容器内で混合した。この混合物を60℃で16時間撹拌して、P-1の25%透明溶液を得た。酸の95%はNaOHによって中和されていた。

[0053]

P1-LiOH

40gのP-1、6.56gのLiOH1水和物、および113.44gの水を密閉したガラス容器内で混合した。この混合物を60℃で16時間撹拌して、P-1の25%透明溶液を得た。酸の95%はLiOHによって中和されていた。

[0054]

$P1 - NH_4OH$

40gのP-1、 $6.56gのNH_4OH溶液、および113.44gの水を密閉したガラス容器内で混合した。この混合物を<math>60$ ℃で16時間撹拌して、P-1の25%透明溶液を得た。酸の95%は NH_4OH によって中和されていた。

[0055]

P1-DMEA

40gのP-1、13.90gのN, N-ジメチルエタノールアミン、および106.10gの水を密閉したガラス容器内で混合した。この混合物を60℃で16時間撹拌して、P-1の25%透明溶液を得た。酸の95%はN, N-ジメチルエタノールアミンによって中和されていた。

[0056]

$P_1 - T_E A$

40gのP-1、16.00gのトリエチルアミン、および<math>104.00gの水を密閉したガラス容器内で混合した。この混合物を60℃で16時間撹拌して、P-1の25%透明溶液を得た。酸の95%はトリエチルアミンによって中和されていた。

[0057]

P 1 - T E L A

40gのP-1、23.30gのトリエタノールアミン、および96.80gの水を密閉したガラス容器内で混合した。この混合物を60℃で16時間撹拌して、P-1の25%透明溶液を得た。酸の95%はトリエタノールアミンによって中和されていた。

[0058]

P1-DELA

40gのP-1、16.40gのジエタノールアミン、および103.60gの水を密閉したガラス容器内で混合した。この混合物を60℃で16時間撹拌して、P-1の25%透明溶液を得た。酸の95%はジエタノールアミンによって中和されていた。

[0059]

P 1 - E M

40gのP-1、17.90gの4-エチルモルホリン、および102.10gの水を密閉したガラス容器内で混合した。この混合物を60℃で16時間撹拌して、P-1の25%透明溶液を得た。酸の95%は4-エチルモルホリンによって中和されていた。

[0060]

P 2

P 2 は、TruDot IJ-4680であり、Westvaco社から 2 6 % 固形分の溶液形態で入手した。これは、酸価は 1 7 0 、ガラス転移温度は 5 0 $\mathbb C$ のスチレンーアクリルポリマーであった。有機アミンを塩基として用いてこのポリマーを溶解した。

10

20

30

[0061]

P 2 - K O H

P 2 — K O H を、 1 0 0 0 g の P 2 溶液(TruDot I J - 4680、Westvaco社製)と 4 0 0 g の K O H 1 0 % 溶液とを一緒に混合し、次いで減圧下で 8 0 $\mathbb C$ まで加熱して揮発有機アミンを除去した。最終溶液は固形分 2 5 . 8 4 % であった。ポリマーの酸のためのアミン対イオンが、この反応後にカリウムイオンで置き換えらることが想定された。

[0062]

インク調製

室温でゆっくりと全ての成分を撹拌することによって本発明に用いるインク配合物を調製した。MD-1のマゼンタ顔料 PR122(2.2%) および付加ポリマー(2%) に加えて、このインクはグリセロール(6%)、ジエチレングリコール(20%)、Dowano 1 EB (商標) (2.5%)、および Surfynol 465 (商標) (0.2%、以上全て質量%)も含んでいた。

[0063]

本発明に用いられるインクに用いた顔料および付加ポリマーならびに比較インクを次の表 1 に示す。

[0064]

【表 1 】

<u>表 1</u>

インク	ポリマー分散物		
C-1 (対照)	なし		
C-2(対照)	P1-DMEA		
C-3 (対照)	P1-TEA		
C-4 (対照)	P1-TELA		
C-5 (対照)	P1-DELA		
C-6 (対照)	P1-EM		
C-7(対照)	P1-NH40H		
l — 1	P1-K0H		
l — 2	P1-NaOH		
I — 3	P1-LiOH		
C-8 (対照)	P2		
1 – 4	P2-K0H		

30

20

10

[0065]

インクジェット記録要素

40

Epson Premium Glossy Photo Paper (商標) S041286 (多孔質光沢受容体、エプソン社) をインクジェット印刷に用いた。

[0066]

インクジェット印刷

[0067]

噴出不均一度

噴出不均一度を、上述したように印刷した画像の右側と左側との濃度差として規定する。10.16cm(4インチ)隔てた画像領域の縁部の上で、X-Rite(商標)デンシトメータで測定したステータスA反射濃度を記録した。印刷された画像の前述した2つの部分間の濃度差が小さいほど噴射均一度がより良好であることを示す。画像の両部分で同じ濃度(濃度差ゼロ)が得られることが最も望ましい。

[0068]

濡れおよび乾燥耐摩擦性

[0069]

3.5 cm径領域の上に200gの圧力をかけて乾いた紙タオルを8回通すことによって乾燥耐摩擦試験を行った。X-Rite(商標)デンシトメータで測定した試験した領域のステータスA反射濃度を記録し、試験前の光学濃度と比較した。試験後に保持されている光学濃度(OD)の100分率として乾燥耐摩擦性を規定する。濃度保持率100%は画像領域上の光学濃度に関してダメージが全く無いかほとんど無いことを示す。試験結果を表2に示す。

[0070]

【表2】

表 2

インク No.	インク中の ポリマー	印刷画像の右側での	印刷画像の 左側での	噴射 不均一度	乾燥耐久性 (濃度保持率%)	濡れ耐久性 (濃度保持率%)
NO.	11.2.4	光学濃度	光学濃度	1 20 15	(成及体育牛70)	(IIII IX IX IT TO)
C-1	なし	2. 23	2. 25	0. 02	67. 7%	58. 4%
C-2	P1-DMEA	1. 83	0. 07	1. 76	98. 4%	102. 4%
C-3	P1-TEA	1. 66	0. 06	1. 60	88. 5%	101.8%
C-4	P1-TELA	1.64	0. 05	1. 59	103. 5%	106. 9%
C-5	P1-DELA	1. 48	0. 06	1. 42	99. 5%	106. 7%
C-6	P1-EM	1.54	0. 05	1. 49	99.0%	95. 5%
C-7	P1-NH40H	2. 04	1. 71	0. 33	97. 2%	99. 1%
l — 1	P1-K0H	1. 98	2. 00	0.02	98.0%	102.5%
1-2	P1-NaOH	1. 88	1. 92	0. 04	100.0%	99. 5%
1 – 3	P1-LiOH	1. 93	1. 95	0. 02	94. 9%	100.0%
C-8	P2	1. 72	0. 07	1. 65	98. 9%	98. 6%
1 – 4	P2-K0H	1. 89	1. 74	0. 15	99. 0%	102. 1%

[0071]

表2で、ページ全体に印刷した場合の光学濃度差が非常に小さいと示されているように、ポリマー無しで配合された顔料系インク(例えば、C-1)は、非常に良好な噴出不均

10

20

30

一度を有した。しかし、耐久性試験後の濃度保持率が低いことによって示されるように、 この画像は通常の取り扱いに対する耐久性が無い。

[0072]

表2から分かるように、インクにポリマーを添加することによって、印刷物の耐久性は、容易に向上する。しかし、噴射(不)均一性は付加ポリマーを中和する塩基によって変わる。上記の結果は、多孔質光沢受容体上に印刷された、本発明に従ってKOH,NaOHまたはLiOHで中和された付加ポリマーを含有するインクジェットインクが、良好な噴射均一性(即ち、低噴射不均一性)を有しただけでなく、乾燥および濡れ耐摩擦性も改善したことを示す。

[0073]

例 2

マゼンタ顔料分散物 2 (MD-2)

ジアゾニウム反応を用いる表面改質技法によって調製した自己分散性ピグメントレッド 122分散物をCabot Corporationから入手した。Cabotによるサンプル同定は、IJX-266(固形分 10.2%)であった。

[0074]

インク調製

表面改質顔料分散物MD-2を用いた以外は、例1に記載したようにインクを調製した

本発明に用いられるインクに用いた顔料および付加ポリマーならびに比較インクを次の 表 3 に示す。

[0075]

【表3】

表3

インク	ポリマー分散物		
C-9 (対照)	なし		
C-10(対照)	P1-DMEA		
C-11(対照)	P1-TEA		
I — 5	P1-K0H		
I — 6	P1-NaOH		

[0076]

これらのインクを印刷し、例 1 に記載したのと同じ様に画像を評価した。結果を表 4 に示す。

[0077]

10

20

【表 4】

表 4

インク No.	インク中の ポリマー	印刷画像の 右側での 光学濃度	印刷画像の 左側での 光学濃度	噴射 不均一度	乾燥耐久性 (濃度保持率%)	濡れ耐久性 (濃度保持率%)
C-9	なし	1. 36	1. 59	0. 23	59. 6%	33. 8%
C-10	P1-DMEA	1. 21	0. 07	-1.14	70. 4%	52.0%
C-11	P1-TEA	1. 08	0. 12	-0.96	102.6%	79. 3%
1-5	P1-K0H	1.66	1. 72	0.06	103. 6%	68. 7%
1-6	P1-NaOH	1.63	1. 65	0. 02	68. 9%	45. 7%

[0078]

表4で、ページ全体に印刷した場合の光学濃度差が非常に小さいと示されているように、ポリマー無しで配合された顔料系インク(例えば、C-9)は、非常に良好な噴出不均一度を有した。しかし、耐久性試験後の濃度保持率が低いことによって示されるように、この画像は通常の取り扱いに対する耐久性が無い。

[0079]

インクにポリマーを添加することによって、印刷物の耐久性を、容易に向上させることができる。しかし、噴射(不)均一性は付加ポリマーを中和する塩基によって変わる。上記の結果は、本発明に従ってKOHおよびNaOHで中和された付加ポリマーを含有するインクジェットインク、I-5およびI-6が、多孔質光沢受容体上に印刷したとき、良好な噴射均一性(即ち、低噴射不均一性)を有しただけでなく、乾燥および濡れ耐摩擦性も改善したことを示す。

[0080]

本発明の他の好ましい態様を次に記載する。

本発明のインクジェットインク組成物は、ガラス転移温度 T g がー 4 0 ~ 2 0 0 $\mathbb C$ の付 30 加ポリマーを有することができる。

本発明のインクジェットインク組成物は、ガラス転移温度 T g が 2 0 ~ 1 8 0 ℃の付加ポリマーを有することができる。

[0081]

本発明のインクジェットインク組成物は、少なくとも 5 0 質量%の顔料が、 2 0 0 n m 以下の粒径を有する粒子を含むものとなることができる。

本発明のインクジェットインク組成物は、少なくとも 5 0 質量%の顔料が、1 0 0 n m 以下の粒径を有する粒子を含むものとなることができる。

[0082]

本発明のインクジェットインク組成物は、付加ポリマーに対する顔料の質量比が1:0 40.05~1:10となることができる。

本発明のインクジェットインク組成物は、付加ポリマーに対する顔料の質量比が1:0 .1~1:5となることができる。

[0083]

- A) デジタルデータ信号に応答するインクジェットプリンターを用意すること、
- B) 40.0~99.0質量%の水、
- 0.1~20.0質量%の顔料、
- 0~70.0質量%の水混和性補助溶剤、および
- 0.1~20.0質量%の減水性付加ポリマーを含んでなるインク(比率は全て当該インク組成物の総質量基準である)であって、

10

前記ポリマーの質量平均分子量が2,000~100,000であり、酸価が50~400であり、そしてポリマー上の酸基がアルカリ性金属水酸化物によって中和されているインクをプリンターに装填すること、

- C) 前記プリンターに、インク受容層を支持体上に含んでなるインク受容要素を装填すること、そして
- D) 前記デジタルデータ信号に応答して前記インクジェットインクを用いて前記インク 受容層に印刷すること
- からなる各工程を含んでなるインクジェット印刷方法。

[0084]

本発明をその好ましい特定の態様を引用して詳細に記載したが、本発明の精神および範 10 囲内で種々の変更および改造が可能であることは、理解されるであろう。

フロントページの続き

- (72)発明者ウェイーリンヤウアメリカ合衆国、ニューヨーク1 4 6 2 5、ロチェスター、ウエストフィールドコモンズ45
- (72)発明者ウェンディエス. クルゼミエンアメリカ合衆国、ニューヨーク14468、ヒルトン、ウォークレイクオンタリオロード710
- (72)発明者 エルマー シー. フラッド
 アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 4 4 2 4, カナンデグア, ノース ロード 5 0 8 4
 F ターム(参考) 2C056 EA13 FC01 FC02
 2H086 BA52 BA53 BA55 BA59 BA60 BA62
 4J039 BE01 GA24